Untersuchungen über den Dampfdruck des Natriums

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Erwin Thiele
aus Berlin

Tag der Promotion: 7. Oktober 1932

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1931

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

41

Referenten:

Prof. Dr. Ladenburg

Prof. Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 14, Heft 8. 1932

Printed in Germany

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG 245

Inhalt: I. Einleitung: 1. Historisches; 2. Ziel der Arbeit. — II. Methode. — III. Apparatur: 1. Verdampfungsgefäß und Strömungsanordnung; 2. Ofen; 3. Temperaturmessung und Eichung des Thermoelements; 4. Gasreinigung; 5. Gasometer; 6. Druckmessung; 7. Reinigung und Prüfung des Na. — IV. Die Versuche und ihre Auswertung: 1. Gang der Messung; 2. Titration; 3. Berechnung; 4. Kontrollmessungen; 5. Meßgenauigkeit. — V. Ergebnisse: 1. Dampfdruckformel des Na; 2. Berechnung der Assoziation zu Na-Molekülen und der Partialdrucke der Atome und der Moleküle; 3. Verdampfungswärme und chemische Konstante. — VI. Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Einleitung

1. Historisches

Die Messung des Na-Dampfdruckes bietet hauptsächlich wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Na Schwierigkeiten, und das macht sich besonders bei höheren Temperaturen (über 200° C) bemerkbar, die man braucht, um bei der Kleinheit des Dampfdrucks überhaupt meßbare Drucke zu bekommen. Andererseits ist die genaue Kenntnis des Na-Dampfdruckes nicht nur an sich interessant, sondern besitzt aus zwei Gründen besondere Bedeutung: erstens sind sehr genaue Dampfdruckmessungen erforderlich, wenn man die wegen des Nernstschen Wärmesatzes wichtige chemische Konstante exakt bestimmen will, und zweitens erlaubt eine genaue Kenntnis des Dampfdruckes in Verbindung mit den zuerst genauer von Ladenburg und Minkowski[1]) ausgeführten Messungen der Magnetorotation in der Umgebung der Absorp-

1) R. Ladenburg u. R. Minkowski, Ztschr. f. Phys. 6. S. 153. 1921.

tionslinien die sogenannten f-Werte zu berechnen[1]); das s
die Quotienten aus den durch jene optischen Messungen
wonnenen Zahlen $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen und den At
zahlen N. Diese sogenannte „Stärke" der Absorptionsli
ist eine wichtige Atomkonstante, die nicht nur für die In
sität und Absorption der Linien maßgebend ist, sondern a
den Grad der Wechselwirkung mit anderen Atomen bestim

Die ältesten Messungen des Na-Dampfdruckes stamm
von Gebhardt[2]), der Na unter vermindertem Druck z
Sieden brachte und die zugehörige Temperatur bestimm
Die von ihm angegebenen Werte für Temperaturen zwisch
380 und 570° C liegen aber soviel höher als alle späte
Messungen, daß sie wohl durch unbekannte Fehler entst
sein müssen. Ebenso fällt der eine von v. Wartenber
bei 440° C gemessene Wert ganz heraus und ist bestimmt
niedrig.

Besser sind schon die von Hackspill[4]) nach einer sta
schen Methode bestimmten Werte. Sie liegen in dem Te
peraturgebiet zwischen 350 und 397° C und stimmen nic
schlecht zu den späteren genaueren Messungen.

Die ersten genauen Messungen sind die von Haber u
Zisch[5]) zwischen 473 und 565° C nach der Strömungsmetho
ausgeführten Bestimmungen des Na-Dampfdruckes. Sie
laubten in Verbindung mit den erwähnten Messungen der Za
der Dispersionselektronen von Ladenburg und Minkows
zum erstenmal eine Bestimmung des f-Wertes für die Na-
Linien.[6])

Ferner sind in den letzten Jahren neue Dampfdruc
messungen nach der Knudsenschen Methode ausgefüh
worden, 1925 von Rodebush und De Vries[7]) und 1927 v
Edmondson und Egerton.[8]) Beide Messungsreihen liege
zwischen 180 und 300° C und stimmen miteinander sehr g
überein.

Schließlich sind von Rodebush und De Vries (a. a. O

---

1) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. **4**. S. 451. 1921 und R. Lade
burg u. F. Reiche, Naturwissensch. 1923. S. 584.
2) A. Gebhardt, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **7**. S. 186. 1905.
3) H. v. Wartenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. S. 443. 1914.
4) L. Hackspill, Compt. rend. **154**. S. 877. 1912.
5) F. Haber u. W. Zisch, Ztschr. f. Phys. **9**. S. 302. 1922.
6) R. Ladenburg u. R. Minkowski, a. a. O.
7) W. H. Rodebush u. Th. De Vries, Journ. of the Am. Che
Soc. **47**. S. 2488. 1925.
8) W. Edmondson u. A. Egerton, Proc. of the Roy. Soc. **11**
S. 520. 1927.

noch fünf Dampfdruckwerte für Temperaturen zwischen 514 und 597° C mitgeteilt worden, die nach einer neuen halbstatischen Methode von Rodebush und Dixon gemessen worden sind. Die Werte liegen merklich höher als die von Haber und Zisch und lassen sich auch mit den übrigen Dampfdruckmessungen nicht gut in Übereinstimmung bringen.

2. Ziel der Arbeit

Für das Temperaturgebiet zwischen 300 und 500° C, in dem die eingangs genannten Messungen der Zahl der Dispersionselektronen ausgeführt sind, liegen nach dem oben Gesagten keine genauen Dampfdruckmessungen vor, so daß die Berechnung der oben definierten „Stärke" f bisher nur durch Extrapolation möglich war. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Untersuchung gerade im genannten Temperaturgebiet genaue Dampfdruckmessungen des Na ausgeführt. Mit Hilfe dieser Messungen wird nunmehr das große Temperaturgebiet zwischen 455 und 771° abs. und das Druckgebiet $4{,}93 \cdot 10^{-5}$ bis 3,8 mm Hg umfaßt und damit erreicht, daß man außer der Größe f die Verdampfungswärme des Na und seine chemische Konstante mit großer Genauigkeit berechnen kann. Die Ergebnisse dieser Berechnung finden sich in Abschnitt V, bei der zugleich die Assoziation der Na-Atome zu Na_2-Molekülen und ihr Einfluß auf die Bestimmung der chemischen Konstante berücksichtigt werden.

II. Methode

Die bei den Messungen benutzte Methode, die sogenannte Strömungsmethode, ist von v. Wartenberg[1]) und von Braune[2]) zur Messung von verschiedenen Metalldampfdrucken und von Haber und Zisch (a. a. O.) zur Messung des Na-Dampfdruckes verwendet worden.

Ein Strom eines mit dem Metall nicht reagierenden Gases streicht über die Metalloberfläche. Verdampfen M Mole des Metalls, während G Mole des Gases darüber hinwegströmen, so ist der Dampfdruck des Metalls

$$p = \frac{M}{M+G} \cdot P, \tag{1}$$

worin P der Gesamtdruck im Verdampfungsraum ist. Dabei ist vollständige Sättigung des Gasstromes mit Metalldampf

1) H. v. Wartenberg, Ztschr. f. Elektroch. **19**. S. 485. 1913.
2) H. Braune, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **111**. S. 109. 1920.

vorausgesetzt. Man muß also mit so geringer Strömungsgeschwindigkeit arbeiten, daß volle Sättigung eintritt, wie es Haber und Zisch getan haben; oder nach v. Wartenberg die bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit erhaltenen Werte von p auf die Geschwindigkeit O extrapolieren. Die vorliegenden Messungen wurden bei voller Sättigung des Gasstromes ausgeführt. In besonderen weiter unten zu besprechenden Kontrollversuchen wurde die Sättigung durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit kontrolliert.

Die verbrauchte Metallmenge wurde nicht wie bei v. Wartenberg als Differenz des eingebrachten und des nach der Verdampfung zurückgebliebenen Metalls bestimmt, sondern es wurde die aus dem Na-gesättigten Gasstrom in einem kälteren Eisenrohr niedergeschlagene Na-Menge wie bei Haber und Zisch durch Titration ermittelt.

Die Gasmenge wurde nicht nach Durchströmen der Apparatur mit einer Gasuhr gemessen, sondern einem geeichten Gasometer entnommen, an dem die verbrauchte Gasmenge abgelesen wurde.

Als strömendes Gas wurde besonders gereinigter Stickstoff und bei einem Teil der Messungen Argon verwendet.

Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Na wurde besonderer Wert darauf gelegt, jede Spur von Na-Oxyd, das sich in flüssigem Na löst und dadurch den Dampfdruck beeinflussen kann, oder von anderen Na-Verbindungen zu vermeiden. Deshalb wurde in wesentlicher Abänderung der früher zu Strömungsversuchen benutzten Anordnung die Überführung des Na-Dampfes in einer hochvakuumdichten Apparatur vorgenommen. Dadurch wurde es möglich, das vorher schon gereinigte Na noch einmal im Hochvakuum zu destillieren und dann ohne jede Oxydbeimengung unmittelbar in das Verdampfungsgefäß einzubringen.

Wegen der Glasapparatur mußte allerdings auf die für die Sättigung des Gasstromes so vorteilhafte Form, die Haber und Zisch dem Verdampfungsgefäß gegeben hatten — ein Messingrohr mit dreieckigem Querschnitt, an dessen Wände das im Querschnitt ebenfalls dreieckige Na-Schiffchen sich anlegte — verzichtet werden. Um trotz dieses größeren und in seiner Form ungünstigeren Verdampfungsraumes bei nicht zu langsamer Strömungsgeschwindigkeit Sättigung zu erhalten, wurde deshalb das Gas nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter vermindertem Druck, meist bei etwa 56 mg Hg, benutzt.

Aus demselben Grunde, nämlich um die Sättigung möglichst zu erleichtern, wurde das zur Aufnahme des Na be-

stimmte Schiffchen aus Drahtnetz hergestellt. Es war zuerst versucht worden, um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, das Metall direkt in das Glasrohr zu gießen. Aber infolge der Oberflächenspannung zog das Na sich immer in kugeliger Form zusammen und füllte manchmal den ganzen Rohrquerschnitt aus. Es erwies sich als notwendig, das Na in einem Schiffchen zur Verdampfung zu bringen, das, um auch nach den Seiten die Verdampfung zu ermöglichen, aus Eisendrahtnetz hergestellt wurde. Wegen der Oberflächenspannung fließt nämlich das flüssige Na nicht durch die

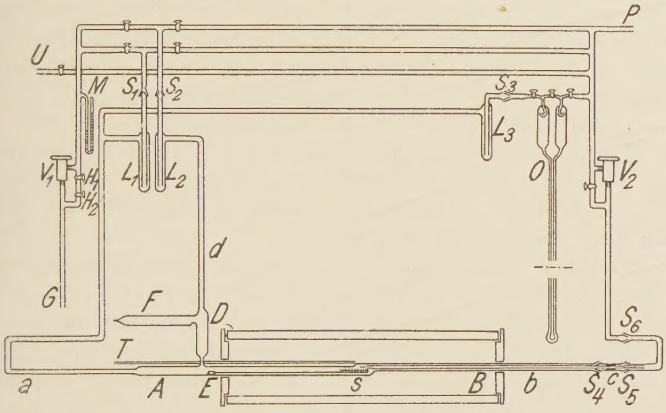

Fig. 1. Schematische Darstellung der Apparatur

E: Eisenstückchen	U: zum Manometer am Gasometer
L_1, L_2, L_3: Ausfriergefäße	M: Quecksilbermanometer
$S_1, S_2, \ldots S_6$: Schliffe	O: Ölmanometer
V_1, V_2: Drosselventile	T: Thermoelement
G: zum Gasometer	S: Schiffchen aus Drahtnetz
P: zur Hochvakuumpumpe	

Maschen hindurch; die für die Verdampfung wirksame Metalloberfläche wurde so aber wesentlich erhöht. Die Füllung des Schiffchens wird in Abschnitt III beschrieben werden.

Infolge des verminderten Gasdrucks wurde allerdings auch die Diffusion sehr erleichtert. Auch ohne Gasströmung und unabhängig davon während der Strömung diffundierte Na in das offen in den Dampfraum hineinragende Ende des Eisenrohres, in dem sich der beim Strömen mitgeführte Dampf niederschlagen sollte, hinein (vgl. Fig. 1), und die so hineingelangten Na-Mengen fälschten die Versuchsergebnisse. Es wurde deshalb zwischen Dampfraum und Eisenrohr eine lange enge Stahlkapillare eingeschaltet, durch die die Diffusion stark

abgedrosselt wurde. Dann wurde bei ruhender Gasatmosphä von gleichem Druck wie bei der Strömung die durch Diffusio übergeführte Na-Menge in einer besonderen Messung für jed Temperatur bestimmt und von der bei strömendem Gas e haltenen abgezogen. Die Differenz erst wurde als M in d Formel (1) eingesetzt. Die dadurch bedingte Korrektion betru unter den benutzten Versuchsbedingungen etwa $10\,\%$, konn aber selber auf 5 bis $10\,\%$ genau bestimmt werden.

Durch die besprochenen Maßnahmen zur Erleichterun der Verdampfung wurde erreicht, daß trotz der ungünstigere Gefäßform bei einer gegenüber den Versuchen von Habe und Zisch nicht wesentlich verminderten Strömungsgeschwin digkeit (etwa 20 cm^3/min) Sättigung des Gases eintrat, wie i Abschnitt IV 4 (S. 957) näher dargelegt werden wird. Mit diese Strömungsgeschwindigkeit sind die meisten Messungen aus geführt worden; dabei waren bei den höchsten Temperature 2 Std., bei den tiefsten $7^1/_2$ Std. erforderlich, um soviel N überzuführen, daß die titrimetrische Bestimmung mit aus reichender Genauigkeit möglich war.

Bedenken wegen des Einflusses der Rückdiffusion, wege der Reaktion mit der Glaswand, wegen etwa möglicher Nebel bildung und anderer Umstände, die die Sättigung beeinträch tigen oder die Versuchsergebnisse sonst beeinflussen könnte sowie die deswegen ausgeführten Kontrollmessungen werden i Abschnitt IV 4 besprochen werden.

III. Apparatur

1. Verdampfungsgefäß und Strömungsanordnung

Die Apparatur, wie sie sich mit Berücksichtigung alle bisher erwähnten Einzelheiten aus den Vorversuchen erga und zu den Messungen benutzt wurde, ist in der Fig. 1 sche matisch wiedergegeben.

Ein Glasrohr A von etwa 18 mm Durchmesser reicht vo der einen Seite bis etwa in die Mitte des Ofens und geh dort, etwas exzentrisch, in ein engeres Rohr B von etwa 8 mm Durchmesser über, das das zur Aufnahme des wieder konden sierten Metalldampfes bestimmte Eisenrohr enthält. Dieses ist etwa 40 cm lang (4 mm Durchmesser), wovon etwa 20 cm au dem Ofen herausragen, und an der Stelle c außerhalb de Ofens in dem Glasrohr festgekittet. An dem im Innern de Ofens befindlichen Ende ist es mit einem Eisenpfropfen – in der Figur nicht eingezeichnet — verschlossen, in dem ein Stahlkapillare von etwa 38 mm Länge und etwa 0,2 mm lichte Weite hart eingelötet ist. Die äußere Öffnung der Kapillar

befindet sich dicht über dem einen Ende der Na-Oberfläche in dem Schiffchen.

Das aus Eisendrahtnetz zusammengebogene Schiffchen ist am oberen Rande etwa 65 mm lang und 10 mm breit. Es ist durch einen Stahldraht mit dem kleinen Eisenstück E verbunden, das in dem Rohr A außerhalb des Ofens liegt, und kann so durch einen Elektromagneten von außen hin- und hergeschoben werden.

Der Ansatz D—F, der mit einem kurzen Röhrchen von 2 bis 3 mm lichter Weite senkrecht nach oben an dem Rohr A angesetzt ist, dient zur Aufnahme des Na und zum Destillieren und zum Einbringen desselben in das Schiffchen (vgl. Abschnitt IV). Es ist bei d ebenso wie das Rohr A bei a mit der Hochvakuumpumpe und mit dem Gasometer verbunden. L_1, L_2 und L_3 sind Ausfriergefäße.

Dieser bisher beschriebene Teil der Apparatur ist aus Jenaer Glas 59^{III}[1]) das, wie schon Minkowski angibt, verhältnismäßig am wenigsten von Na-Dampf angegriffen wird, hergestellt und durch die Schliffe S_1, S_2, S_3 und S_4 mit der übrigen aus Thüringer Glas bestehenden Apparatur verbunden.

Während der Messung strömt das Gas aus dem Gasometer durch das Ventil V_1 über S_1, L_1 durch das Rohr A, die Kapillare und das Eisenrohr und das Ventil V_2 zur Pumpe. Die beiden Drosselventile V_1 und V_2 sind, nach außen vakuumdicht, aus vernickeltem Messing hergestellt und mit Picein an den Glasrohren angekittet. Sie gestatten, durch Herabsetzung des Gasometerdruckes (V_1) und durch Abdrosselung der Pumpenwirkung (V_2) im Verdampfungsraum Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Gases einzustellen und zu regulieren. M ist ein verkürztes Quecksilbermanometer, das schnelles Einstellen des ungefähren gewünschten Gasdruckes durch Benutzung der als Schleuse wirkenden Umgehungshähne H_1 und H_2 ermöglicht. Das Ölmanometer O zur genauen Messung des Gasdrucks ist mit dem einen Schenkel an dem Rohr $S_1 - A$ angeblasen; der andere Schenkel steht mit der Pumpe in Verbindung.

Der zwischen a, b und d befindliche Teil der Apparatur mußte nach jedem Versuch herausgeschnitten und erneuert werden, weil bei dem Herausnehmen des Eisenrohres das eingebrachte Na durch die eindringende Luft verdorben wurde und überdies besonders bei den höheren Temperaturen das Glas durch die Metalldämpfe stark gebräunt wurde.

1) Für das von der Firma Schott u. Gen., Jena, zu einem sehr geringen Preise zur Verfügung gestellte Spezialglas sei auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank ausgesprochen.

2. Ofen

Die Vorversuche waren mit demselben Ofen ausgeführt worden, den Minkowski bei seinen Messungen der Magnetorotation an den *D*-Linien des Na benutzt hatte[1]) und der von dem Direktor des Breslauer Physikalischen Instituts freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Als der Ofen durchbrannte, wurde er in derselben Weise mit drei, später mit vier Heizwicklungen neu bewickelt.

Der zunächst starke Temperaturabfall nach den Enden zu konnte in der von Minkowski beschriebenen Weise durch Umwickeln der Ofenenden mit Asbestschnur so verringert

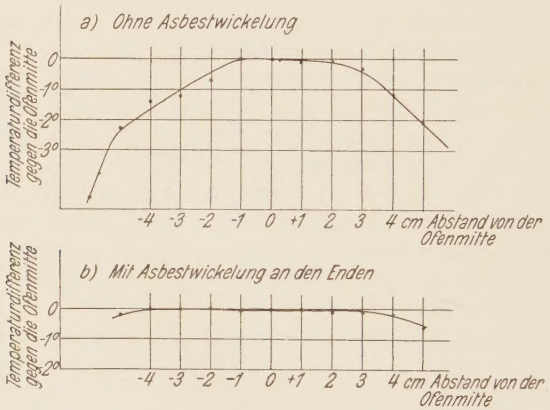

Fig. 2. Temperaturverteilung im Ofen
Temperatur der Ofenmitte: 486° C

werden, daß in der Mitte ein zur Aufnahme des Schiffchens und der Kapillaren genügend großer temperaturkonstanter Bereich entstand. Fig. 2 zeigt die Temperaturverteilung im Ofen längs der Achse vor und nach der Bewicklung der Enden mit Asbestschnur.

An den Seiten war der Ofen mit Metallplatten verschlossen, die Öffnungen für die hindurchführenden Glasrohre und das Thermoelement hatten. Die Durchführungen wurden mit Asbestwolle gedichtet. In der Mitte hatte der Ofen seitlich zwei einander gegenüberliegende, in das große Messingrohr radial eingeschraubte Messingröhrchen von etwa 8 mm Durchmesser, auf die als Fenster kleine Glasplättchen, später Glimmer-

1) R. Minkowski, Dissertation Breslau, 1921; Ann. d. Phys. **66**. S. 206. 1921.

scheiben aufgekittet waren. Durch diese konnte die Stellung des Schiffchens und der Kapillare im Glasrohr und zueinander beobachtet werden.

Die zeitliche Temperaturkonstanz wird im nächsten Abschnitt behandelt werden.

3. Temperaturmessung und Eichung des Thermoelements

Die Temperatur wurde mit dem Thermoelement T (Fig. 1) gemessen, dessen Lötstelle im Ofen außerhalb des Glasrohres an der Stelle lag, wo innen das Na-Schiffchen stand. Es war vorher mit einem Thermoelement, dessen Lötstelle bei strömendem Gas sich innerhalb des Glasrohres an der Stelle des Na-Schiffchens befand, verglichen worden. Dabei hatte sich kein meßbarer Unterschied zwischen den Angaben der beiden Elemente ergeben.

Das Thermoelement wurde an vier Punkten (Siedepunkte von Wasser, Naphthalin, Benzophenon und Schwefel) geeicht. Die Spannung wurde mit Kompensationsapparat und Spiegelgalvanometer beobachtet. Da die Spannung des hierbei benutzten Normalelementes nicht genau bekannt war, wurde aus den vier Eichpunkten zur Interpolation eine kubische Gleichung berechnet, die die Temperatur als Funktion des am Kompensationsapparat eingestellten Kurbelwiderstandes angab:

$$(\alpha) \quad t = 2{,}98 + 6{,}81 \cdot 10^{-1}\,\Omega - 2{,}61 \cdot 10^{-4}\,\Omega^2 + 9{,}56 \cdot 10^{-8}\,\Omega^3.$$

Es ließ sich noch 0,1 Ω messen, was in dem benutzten Temperaturintervall etwa einer Differenz von 0,04° entspricht.

Wegen der Unsicherheit der Interpolation, da ja nur ein Eichpunkt (Schwefelsiedepunkt) wirklich in dem untersuchten Temperaturbereich lag, wurde nach Beendigung der Dampfdruckmessungen bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ein zweites Silber–Konstantan-Thermoelement außer an den genannten Siedepunkten an einer Reihe von Zwischenpunkten zwischen 300 und 500° C geeicht. Die zur Interpolation dazu von der PTR. angegebene quadratische Gleichung

$$(\beta) \qquad e = -1095 + 48{,}79 \cdot t + 182{,}50 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$$

bzw., daraus abgeleitet,

$$(\gamma) \quad t = 30{,}52 + 18{,}83 \cdot e - 7{,}086 \cdot 10^{-2} \cdot e^2 \quad (e \text{ in Millivolt}),$$

liefert in dem untersuchten Temperaturgebiet eine Genauigkeit von 0,2°. Der Vergleich zeigt, daß bei der ursprünglichen Interpolation in der Tat Fehler entstanden waren, die im allgemeinen einige Zehntelgrad, bei der höchsten Temperatur sogar mehr als 1° betrugen. Für die endgültige Auswertung

der Dampfdruckmessungen wurden deshalb die von dem geeichten Thermoelement angegebenen Temperaturen zugrundegelegt. Die auf diese Weise erreichte Genauigkeit der Temperaturmessung ist daher ebenso wie die von der PTR. angegebene Genauigkeit der Interpolationsformel (β) bzw. (γ) 0,2°. Auf den Einfluß der Temperaturfehler auf die Genauigkeit des Dampfdruckes p wird in Abschn. IV 5 eingegangen werden.

Die Temperaturschwankungen während der Messung betrugen, da der Heizstrom dauernd kontrolliert und konstant gehalten wurde, im allgemeinen nur wenige Zehntelgrad. Nur zu Beginn einer Messung, wenn das Schiffchen mit dem Metall in den Ofen hineingeschoben wurde, wurde das Temperaturgleichgewicht gestört, die Temperatur fiel zunächst, und es dauerte einige Zeit, bis sie wieder konstant wurde. Es erschien zunächst zweifelhaft, ob man als mittlere Versuchstemperatur das arithmetische Mittel aus den Temperaturablesungen, die in regelmäßigen Zeitabständen während der Messung vorgenommen wurden, ansetzen dürfe. Eine einfache Rechnung zeigte aber, daß dieses arithmetische Mittel genügte, um die der in der Gesamtzeit übergegangenen Na-Menge entsprechende mittlere Temperatur zu bestimmen.

4. Gasreinigung

Benutzt wurde Bombenstickstoff. Er wurde durch Überleiten über rotglühende Kupferspäne von Sauerstoff befreit, durch Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet und perlte schließlich noch in kleinen Bläschen durch eine bei Zimmertemperatur flüssige K–Na-Legierung (80 % K, 20 % Na), um etwa noch zurückgebliebene Spuren mit Alkali reagierender Substanzen zu entfernen. Die Füllung des Gasometers geschah stets sehr langsam (etwa 250 cm³ in etwa 1 Std.), um den Stickstoff mit den Reinigungssubstanzen möglichst lange und intensiv in Berührung zu bringen. Vor dem Eintritt in den Verdampfungsraum passierte der Stickstoff dann — zur Absorption von Quecksilberdämpfen und etwaigen Verunreinigungen aus dem Hahnfett — ein etwa 25 cm langes, mit Kalium gefülltes Rohr, an dessen Wänden vor jeder Messung durch Erhitzen des K ein frischer K-Spiegel niedergeschlagen wurde, und schließlich noch ein Ausfriergefäß.

Das zu einer Anzahl von Messungen benutzte Argon[1])

1) Das Argon wurde in liebenswürdiger Weise von der Firma Linde-Höllriegelskreuth in großer Reinheit kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür der Firma und besonders Hrn. Dr. Pollitzer auch an dieser Stelle aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

wurde aus der Bombe mittels eines vakuumdichten Drosselventiles und daran angekitteter Glasleitung direkt in den Gasometer gefüllt und unter Verzicht auf Absorption der letzten Stickstoffspuren (etwa 0,5 %) nur der Reinigung in dem K-Rohr und im Ausfriergefäß unterworfen.

5. Gasometer

Der zum Messen der Gasmenge benutzte Gasometer ist in Fig. 3 dargestellt. Er bestand im wesentlichen aus einem gut zylindrischen Glasrohr von etwas mehr als 250 cm^3 Inhalt, etwa 25 mm lichter Weite, mit einer eingeätzten $^1/_2$ cm^3-Teilung, die durch Auswägen mit Quecksilber geeicht wurde. Die Stellung des Quecksilbermeniskus zwischen zwei Strichen der Teilung wurde bei der Messung dann kathetometrisch bestimmt. Die Gasmenge konnte so auf etwa 0,5 cm^3 genau gemessen werden. Das Gasometergefäß befand sich mit dem Quecksilberzuleitungsrohr in einem Wasserbade, dessen Temperatur gemessen wurde.

Q: Quecksilberreservoir
R: zur N_2-Reinigungsapparatur
S: zur Strömungsapparatur
T: Trocknungsrohr mit $CaCl_2$
U: Quecksilbermanometer
V: zur Vakuumpumpe
W: zur Wasserstrahlpumpe

Fig. 3. Gasometer

Zur Messung des Gasdruckes im Gasometer war ein barometerlanges, quecksilbergefülltes U-Rohr angeblasen, dessen zweiter Schenkel auf Hochvakuum ausgepumpt wurde. Der Druck wurde kathetometrisch abgelesen.

6. Druckmessung

Zur Messung des Gasdruckes diente das in der Fig. 1 mit *0* bezeichnete Manometer, im wesentlichen ein etwa 100 cm langes U-Rohr mit besonders gereinigtem Olivenöl, dessen spezifisches Gewicht bei 20° C zu 0,917 bestimmt wurde. Es war bis zu Drucken von etwa 60 mm Hg verwendbar.

Für die höheren Drucke wurde ein kürzeres, ähnliches, mit Quecksilber gefülltes Manometer benutzt, dessen Niveaudifferenz kathetometrisch bestimmt wurde. Die Angaben beider Manometer wurden auf 0° C reduziert. Die Verbindungsleitung

der Manometer mit dem stickstoffdurchströmten Rohr A enthielt das Ausfriergefäß L_3, um zu verhindern, daß Quecksilber- oder Öldämpfe in das Verdampfungsgefäß gelangten.

Der bei der Ablesung des Ölmanometers begangene Fehler betrug jedesmal etwa 0,5 bis 1 mm, die Unsicherheit bei zwei Ablesungen also etwa 2 mm. Dies entspricht bei ungefähr 800 mm Niveaudifferenz also einem Fehler von etwa 0,2 % in P. Dieselbe Genauigkeit wurde mit dem Quecksilbermanometer erreicht, bei dem ein Druck von etwa 100 mm Hg mit dem Kathetometer auf 0,2 mm genau bestimmt werden konnte.

7. Reinigung und Prüfung des Natriums

Das Na-Metall, von Kahlbaum bezogen, wurde zunächst in einem eisernen Gefäß von Reagenzglasform an der Luft geschmolzen, um es von dem größten Teil der anhaftenden Oxydkrusten zu befreien und den Petroläther zu verdampfen. Es wurde dann ausgegossen und nach dem Erstarren in zugeschmolzenen Glasrohren aufbewahrt. Diese von einer dünnen Oxydschicht überzogenen Metallstücke wurden nach der Vorschrift von Dunoyer[1]) von leichter flüchtigen Substanzen befreit.

Das so gereinigte, sogenannte Rohnatrium wurde dann in den Ansatz F (Fig. 1) eingebracht, von hier langsam bei laufender Pumpe in den Ansatz D destilliert und tropfte vor Beginn der Messung durch den kurzen kapillaren Ansatz in das darunter befindliche Schiffchen.

Zur Prüfung der Reinheit des Na wurde an einer Probe des wie sonst gereinigten Metalls unter Argon von Atmosphärendruck der Schmelzpunkt bestimmt. Die bei der Erwärmung und bei der Abkühlung aufgenommenen Kurven sind in Fig. 4 wiedergegeben. Sie ergeben im Mittel einen Schmelzpunkt von $97{,}8 \pm 0{,}1°$, was mit den sonstigen Schmelzpunktbestimmungen in guter Übereinstimmung steht. (Es fanden Edmondson-Egerton 97,7°, Tammann 97,8°, Griffith 97,61°, Bridgeman 97,63°, Rengade 97,9°.)

Ferner wurde noch in besonderen Versuchen der Na-Dampf auf Verunreinigung durch K-Dampf untersucht.

Natrium enthält ja stets Spuren von Kalium; andererseits mißt die Titration nur die Alkalität und gestattet nicht, das Na getrennt vom K zu bestimmen. Der Anteil des K-Dampfes im Na-Dampf wurde deshalb nach einer optischen Methode er-

1) L. Dunoyer, Le Radium **9**. S. 1. 1912; vgl. auch R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**. S. 206. 1921.

mittelt. Es wurde nämlich die Temperatur T_1 gemessen, bei der in einem kleinen, Na enthaltenden Gefäß die K-Resonanzlinien in Absorption eben erkennbar sind, und der zugehörige Dampfdruck des K dadurch bestimmt, daß in einem zweiten gleichen Gefäß, das reines K enthielt, die Temperatur T_2 gemessen wurde, bei der im gesättigten K-Dampf bei der gleichen optischen Anordnung diese K-Linien zuerst auftreten. Zu T_2 ergibt die genügend genau bekannte K-Dampfdruckkurve den zugehörigen Dampfdruck p_2. Dieser ist — wenigstens der Größenordnung nach — gleich dem Druck des K in dem ersten Gefäß bei der Temperatur T_1. (Wegen der genauen

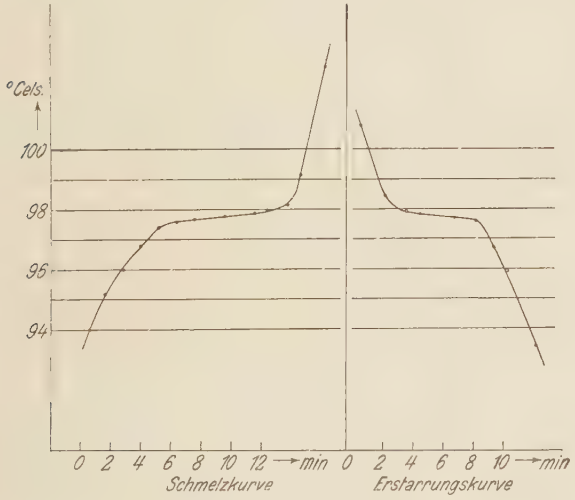

Fig. 4. Schmelzpunktsbestimmung des Natriums

Berechnung vgl. die folgenden Seiten.) Der zu T_1 gehörige Na-Dampfdruck p_{Na} ist aus der Dampfdruckkurve des Na zu entnehmen und somit der Gehalt des Na-Dampfes an K bei der Temperatur T_1 bestimmt. Mit steigender Temperatur wächst nun der Na-Dampfdruck schneller als der K-Dampfdruck. Denn nach der Clausius-Clapeyronschen Formel ist

$$\Delta \lg p = -\frac{l}{R} \cdot \Delta \frac{1}{T},$$

also

$$\Delta \lg \left(\frac{p_{\mathrm{K}}}{p_{\mathrm{Na}}} \right) = \frac{1}{R} \cdot (l_{\mathrm{Na}} - l_{\mathrm{K}}) \cdot \Delta \frac{1}{T} \cdot$$

Da $l_{Na} > l_K$, nimmt mit steigender Temperatur der K-Druck langsamer als der Na-Druck zu, ist also bei höheren Temperaturen der Anteil K im Na-Dampf noch niedriger als bei der Temperatur T_1.

Allerdings ist p_2 (der Sättigungsdruck des reinen K bei der Temperatur T_2) nur der Größenordnung nach gleich dem K-Druck bei der Temperatur T_1 in dem mit Na beschickten ersten Gefäß. Denn da T_1 natürlich wesentlich größer ist als T_2, werden wegen des größeren Dopplereffektes in dem Na-Gefäß die K-Linien bereits bei niedrigerem Dampfdruck sichtbar als in dem mit K beschickten zweiten Gefäß. Der gesuchte wahre Partialdruck des K, p_1, kann in ausreichender Annäherung mittels der von Ladenburg und Reiche[1]) entwickelten Theorie der selektiven Absorption ermittelt werden. Danach ergibt sich:

Wenn das Licht eines kontinuierlichen Spektrums, das wenigstens im Bereich der untersuchten Absorptionslinie (von $\nu_0 - \delta$ bis $\nu_0 + \delta$) konstante Intensität besitzt, durch die absorbierende Schicht hindurchgeht, so ist die Gesamtabsorption

$$A = \frac{1}{2\delta} \int_{\nu_0 - \delta}^{\nu_0 + \delta} \left(1 - e^{-C \cdot e^{-\alpha^2 (\nu - \nu_0)^2}}\right) d\nu .$$

Hierin ist

$$\alpha = \frac{2c}{\sqrt{\pi} \cdot \nu_0 \cdot \bar{q}}; \quad C = \frac{4\pi \mathfrak{N} \cdot \frac{e^2}{m}}{\nu_0 \cdot \bar{q}} \cdot l; \quad \mathfrak{N} = f \cdot N .$$

(N: Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter; f: Stärke der untersuchten Linie (vgl. Abschnitt I); e: Ladung des Elektrons in absoluten elektrostatischen Einheiten; e/m: spezifische Ladung des Elektrons; l: Dicke der absorbierenden Schicht; $\bar{q} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot \bar{q}^2 = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{RT}{M}}$: mittlere Geschwindigkeit der Atome; M: Molekulargewicht; R: Gaskonstante; T: absolute Temperatur. Vorausgesetzt ist hierbei, daß der benutzte Spektralapparat die Linie nicht auflöst, und ferner, daß, was man im vorliegenden Fall (niedriger Druck; Temperatur einige 100°) sicher annehmen kann, die Intensitätsverteilung der betreffenden untersuchten Spektrallinie die sogenannte Rayleighsche ist, die durch den Dopplereffekt der unregelmäßig be-

1) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. 42. S. 181. 1913 und Berichte der Schles. Ges. f. vaterländische Kultur vom 24. 2. 1914 (vgl. auch Compt. rend. 1914).

wegten Dampfatome bestimmt wird. Durch Potenzreihenentwicklung und gliedweise Integration wird

$$A \cdot 2\delta = \frac{C \cdot \sqrt{\pi}}{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{6\sqrt{3}} - \frac{C^3}{48} + \cdots\right)$$
$$= \frac{C\sqrt{\pi}}{\alpha} \cdot R_C,$$

worin

$$R_C = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{6\sqrt{3}} - \frac{C^3}{48} + \cdots$$

ist. Da die hier betrachteten beiden Versuche: 1. mit Na-Dampf, der ein wenig K enthält, 2. mit reinem K-Dampf in gleich langen Gefäßen (gleiche Schichtdicken) und unter genau gleichen äußeren Bedingungen, d. h. mit demselben Spektrographen, bei derselben Spaltbreite, mit derselben Lichtquelle usw. ausgeführt wurden, kann man annehmen, daß $A \cdot 2\delta$ in beiden Fällen denselben Wert hat, wenn jedesmal die Temperatur bestimmt wird, bei der die K-Absorptionslinien eben erkennbar werden. Also wird

$$A \cdot 2\delta = (C \cdot R_C)_1 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = (C \cdot R_C)_2 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha},$$

worin

$$\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = \frac{\pi^2 \cdot \bar{q}}{\lambda_0}$$

ist. Die beiden Produkte $(C \cdot R_C)_1$ und $(C \cdot R_C)_2$ unterscheiden sich durch verschiedene Werte von N und $\bar{q}$. Alle anderen in C enthaltenen Größen sind in diesen beiden Fällen gleich. Wenn man also T_1, T_2, $\bar{q}_2$, $\bar{q}_2$, N_2 und die konstante Größe

$$\frac{2 \cdot \frac{e^2}{m}}{c} \cdot \lambda_0 \cdot f \cdot l$$

kennt, kann man N_1 und damit p_1, den Dampfdruck des K in dem mit Na beschickten Gefäß 1 berechnen. Ladenburg und Reiche haben (a. a. O.) die Werte R_C für eine Reihe von C-Werten berechnet, woraus sich auch die hier gebrauchten Produkte $C \cdot R_C$ ergeben.

Die Ausführung der Versuche geschah in der Weise, daß in das eine von den beiden gleichen, mit planen Fenstern versehenen, je 5 cm langen Gefäßen das wie sonst zu den Messungen gereinigte Na, in das andere reines K hineindestilliert wurde. Dann wurden die Gefäße abgeschmolzen und nacheinander in einem großen Ofen in den Strahlengang einer Wolframdrahtspirallampe gebracht, deren Spirale durch

das betreffende Gefäß hindurch auf den Spalt eines größeren, mit Plangitter versehenen Spektrographen abgebildet wurde. Photographiert wurde in der zweiten Ordnung bei einer Dispersion von 14 ÅE pro Millimeter (Spaltbreite 0,01 mm) auf mit Kryptocyanin sensibilisierten Platten, da es sich um die beiden K-Absorptionslinien 7664 und 7699 handelt. Es wurde systematisch bei langsam steigender Temperatur, die mit Thermoelement gemessen wurde, die Temperatur bestimmt, bei der in beiden Fällen die K-Linien eben erkennbar auftraten.

Die Messungen ergaben für die Temperatur T_1 in dem mit Na gefüllten Gefäß 295° C (zur Kontrolle wurde auch die Temperatur bestimmt, bei der auf panchromatischer Platte die Na-Linien bei gleicher optischer Anordnung eben auftraten; das war bei 182° C der Fall). Für die Temperatur T_2 in dem Gefäß mit reinem Kalium ergab sich 148° C.

Aus der oben angegebenen Formel folgt:

$$(C\,R_C)_1 = (C \cdot R_C)_2 \cdot \frac{\bar{q}_2}{\bar{q}_1} = (C \cdot R_C)_2 \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = (C \cdot R_C)_2 \cdot \sqrt{\frac{421}{568}}$$
$$= (C\,R_C)_2 \cdot 0{,}862\,.$$

Benutzt man die Zahlenwerte

$T_1 = 568^0$	$T_2 = 421^0$	$p_2 = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$
$R = 8{,}315 \cdot 10^7$	$N_0 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$	$M = 39$
$\lambda_0 = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$\frac{e}{m} = 1{,}76 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10}$	$e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$
$f = \frac{2}{3}$	$l = 5$	$c = 3 \cdot 10^{10}$,

so wird

$$\bar{q}_2 = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{\bar{R}\bar{T}_2}{M}} = 4{,}78 \cdot 10^4,$$

$$N_2 = N_0 \cdot \frac{p_2}{760} \cdot \frac{273}{T_2} = 9{,}9 \cdot 10^{12},$$

$$C_2 = \frac{4\pi \frac{e^2}{m}}{\nu_0 \cdot \bar{q}_2} \cdot f \cdot N \cdot l = \frac{2\frac{e^2}{m} \cdot \lambda_0}{c \cdot \bar{q}_2} \cdot f \cdot N \cdot l = 881\,.$$

Zu diesem C_2 gehört nach der erwähnten Tabelle von Ladenburg und Reiche

$$(C\,R_C)_2 = 3{,}04\,.$$

Also ist

$$(C\,R_C)_1 = 3{,}04 \cdot 0{,}862 = 2{,}62$$

und, dazu wieder der Tabelle entnommen,

$$C_1 = 159\,.$$

Man erhält also:

$$p_1 = p_2 \cdot \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

und, da

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{\bar{q}_1}{\bar{q}_2} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

ist,

$$p_1 = p_2 \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \sqrt{\frac{T_1^3}{T_2^3}} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}.$$

Nun ist für $T_1 = 568$ der Na-Dampfdruck

$$p_{\mathrm{Na}} = 1{,}22 \cdot 10^{-2}.$$

Der K-Dampfdruck beträgt also bei 295° C nur 1 % des Na-Dampfdruckes. Da, wie oben gezeigt, der Na-Druck mit der Temperatur stärker ansteigt als der K-Druck, so ist also bei den etwa 50 bis 150° höher ausgeführten Dampfdruckmessungen der Anteil an K-Dampf bestimmt niedriger als 1 %.

IV. Die Versuche und ihre Auswertung

1. Gang der Messungen

Nach Ausheizen der Apparatur bei einer Temperatur, die mindestens 30 bis 50° über der Messungstemperatur lag, wurde das Natrium in der (Seite 948) beschriebenen Weise in das Schiffchen eingefüllt, dann das Schiffchen in den Ofen hineingebracht und der Gasstrom in Gang gesetzt. Während des Strömens wurde der Heizstrom des Ofens dauernd kontrolliert und in regelmäßigen Abständen die Temperatur abgelesen. Die Zimmertemperatur wurde ebenfalls möglichst konstant gehalten. Auch der Druck am Manometer O und dessen Temperatur wurden öfter abgelesen; doch war eine Nachregulierung der Ventile V_1 und V_2 fast nie erforderlich. Es kam nur darauf an — zur Erhaltung des richtigen Druckes im Dampfraum —, im Gasometer immer ungefähr denselben Druck aufrechtzuerhalten. Das geschah dadurch, daß man aus dem Vorratsgefäß von Zeit zu Zeit entsprechend dem entwichenen Gas etwas Quecksilber nachlaufen ließ. So schwankte der Druck im Gasometer zwar etwas, aber nur in so kleinem Intervall, daß sich kein Einfluß auf den hinter dem Drosselventil V_1 sich ausbildenden Druck bemerkbar machte. Nach Beendigung der Messung wurde das Eisenrohr mit Leitfähigkeitswasser in ein mit Schliff verschließbares, innen paraffiniertes Gläschen hinein ausgespült.

2. Titration

Die übergangene Na-Menge wurde nach der Methode von Mylius und Förster[1]) bestimmt, die Haber und Schwenke[2]) bei ihren Arbeiten über die Angreifbarkeit des Glases benutzt und ausführlich beschrieben haben. In einem Schüttelzylinder werden 10 bis 50 cm³ der zu bestimmenden Lösung mit 5 bis 20 cm³ einer Lösung von 2 mg Jodeosin auf 1 Liter wasserhaltigem Äther geschüttelt. Dabei geht der Farbstoff aus dem Äther in die alkalische Lösung und diese wird rot. Unter öfterem Schütteln läßt man tropfenweise $^1/_{1000}$-normale H_2SO_4-Lösung zulaufen. Ist der Neutralpunkt erreicht, so entfärbt sich beim Schütteln die wässerige Phase und der Äther erscheint schwach gelblich. Der Punkt der Entfärbung läßt sich bei Beobachtung in diffusem, hellem Tageslicht gut einstellen. Als sehr gute Hilfe dabei erwies sich die Benutzung von zwei Vergleichslösungen, die so hergestellt waren, daß man in zwei gleiche Schüttelzylinder gleich viel Leitfähigkeitswasser und Jodeosinlösung — beide etwa ebensoviel wie Lösung und Äther in dem bei der Titration benutzten Schüttelzylinder — und dazu in den einen etwa 5 Tropfen Säure, in den andern 5 Tropfen Base gibt. Beobachtet man dann die unbekannte Lösung bei der gleichen Beleuchtung zwischen den beiden Vergleichslösungen, so läßt sich gut erkennen, ob die Färbung der Lösung zwischen denen der Vergleichslösungen liegt; dann ist man sicher um weniger als 5 Tropfen $^1/_{1000}$ normaler Lösung vom Neutralpunkt entfernt. Zum Verdünnen der zur Titration benutzten Säure sowie auch sonst zum Ausspülen aller Gefäße wurde Leitfähigkeitswasser verwendet, das ebenso wie alle Lösungen in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt wurde. Nur beim Herauspipettieren und während der Titration im Schüttelzylinder kam die Na-Lösung mit der Glasgefäßwand in Berührung, so daß wegen der Kürze der Zeit keine in Betracht kommenden Na-Mengen aus dem Glas herausgelöst und in die Lösung gelangt sein können.

Die erreichte Genauigkeit der Titration beträgt für die drei Meßpunkte bei 401, 428 und 451° etwa $\pm$ 0,5 %. Bei dem tiefsten Meßpunkt (341°) beträgt der Fehler wegen der sehr geringen Na-Menge etwa $\pm$ 1,5 %, bei dem höchsten Punkt (498°) wegen der größeren Na-Menge nur etwa $\pm$ 0,2 %.

---

1) F. Mylius u. F. Foerster, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**. S. 1483. 1891.

2) F. Haber u. H. Schwenke, Ztschr. f. Elektrochem. **10**. S. 143. 1904.

3. Berechnung

Die Größen M, G und P der Formel (1) ergeben sich nun folgendermaßen:

Sind zur Neutralisation a cm³ Schwefelsäure verbraucht worden, so waren $a \cdot n \cdot 10^{-3}$ Mole Na vorhanden, worin n die Normalität der Säure ist. Ergibt sich für die Messung ohne Strömung bei derselben Temperatur ebenso $a' \cdot n \cdot 10^{-3}$, so wird also

$$M = (a - a') \cdot n \cdot 10^{-3},$$

a' betrug unter den benutzten Versuchsbedingungen etwa 10 % von a.

Die Zahl der Gasmole erhält man aus den Ablesungen am Gasometer: Vor der Messung sei das Volumen v_1 (in cm³) bei der Temperatur t_1 ° C unter dem Druck p_1 mm Hg abgelesen, nach der Messung ebenso v_2 bei t_2 und p_2. Dann wird — umgerechnet auf NTP. — die verbrauchte Gasmenge

$$v = \left(\frac{(v_1 + \delta) \cdot p_1}{t_1 + 273} - \frac{(v_2 + \delta) \cdot p_2}{t_2 + 273} \right) \cdot \frac{273}{760}.$$

Hierin ist δ der nicht von der Teilung gemessene Raum zwischen dem Hahn zum Strömungsrohr und dem Anfang der Teilung, der durch Auswägen mit Quecksilber zu 9,85 cm³ bestimmt wurde. Die Zahl der Gasmole wird also

$$G = v \cdot \frac{10^{-3}}{22{,}414}.$$

Die Umrechnung des Druckes auf mm Hg von 0° C, wenn an dem Ölmanometer die Niveaudifferenz h mm und die Temperatur t° C abgelesen wurden, ergibt:

$$P = \frac{h}{1 + \alpha (t - 20)} \cdot \frac{s_{\text{Öl}}}{s_{\text{Hg}}}.$$

Darin ist $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$ der (kubische) Ausdehnungskoeffizient des Öls, $s_{\text{Öl}}$ dessen spezifisches Gewicht bei 20° C (0,917) und s_{Hg} das des Quecksilbers von 0° C. Die Korrektion wegen der Ausdehnung des Glasrohres kann wegen ihrer Kleinheit außer Betracht bleiben. Die Einsetzung dieser Werte M, G und P in Formel (1) (Seite 939) ergibt dann den Dampfdruck p.

Diese Berechnung setzt, wie besonders betont werden muß, voraus, daß der Na-Dampf einatomig ist.

In der Tab. 1 sind die bei den Messungen gewonnenen Größen und die unter der Annahme der Einatomigkeit des Dampfes nach der obigen Formel daraus berechneten Dampfdrucke p zusammengestellt; und zwar enthalten:

Spalte 1 die Versuchsnummer; die fehlenden Versuchsnummern entsprechen den Messungen ohne Strömung, in denen die in

Spalte 9 aufgeführten Korrektionen wegen der Diffusion gewonnen wurden;

Spalte 3 die Versuchsdauer in Stunden;

Spalte 4 das verwendete Gas und

Spalte 5 die übergegangene Menge desselben, bezogen auf NTP.;

Spalte 6 die Strömungsgeschwindigkeit des Gases, bezogen auf Temperatur und Druck im Verdampfungsraum (abweichend von Haber und Zisch, die die Strömungsgeschwindigkeit auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur bezogen haben);

Spalte 7 den mit dem Öl-, bzw. Hg-Manometer gemessenen Druck;

Spalte 8 die übergegangene Na-Menge, gemessen in Kubikzentimetern zur Neutralisation verbrauchter $^1/_{1000}$-normaler H_2SO_4-Lösung;

Spalte 10 den nach Formel (1) berechneten Dampfdruck.

Tabelle 1

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10
Versuchsnummer	Temperatur		Versuchsdauer	Strömendes Gas	Gasmenge	Strömungsgeschwindigkeit	Gesamtdruck	Zur Titration verbrauchte $^1/_{1000}$ norm. H_2SO_4-Lösungsmenge	Korrektion wegen der Diffusion	Na-Dampfdruck
	° C	abs.	Std.		cm³	cm³/min	mm Hg	cm³	cm³	mm Hg
2	376,0	649,0	5	N_2	124,4	13,3	56,3	20,52	2,52	0,182
3	376,1	649,1	5	„	175,4	18,7	56,5	27,95	2,52	0,183
4	375,9	648,9	4,5	„	206,1	24,7	55,7	31,84	2,27	0,179
6	401,8	674,8	3	„	103,1	19,1	56,2	34,54	2,98	0,383
8	427,7	700,7	4	„	139,8	20,2	56,3	90,68	8,5	0,732
10	451,2	724,2	3	„	107,5	21,4	56,2	127,33	12,1	1,319
12	341,3	614,3	6,5	„	226,5	17,6	56,4	12,73	1,03	0,0652
13	450,8	723,8	3	„	106,3	21,1	56,3	124,0	12,1	1,298
15	451,1	724,1	3	A	107,2	21,3	56,3	128,2	12,6	1,33
17	497,8	770,8	2	„	73,5	23,4	56,3	264,8	27,1	3,81
19	341,8	614,8	6,5	N_2	220,6	17,2	56,2	12,1	0,97	0,0635
20	402,1	675,1	3,5	„	126,1	20,1	56,3	42,18	3,48	0,385
21	498,3	771,3	3	A	47,3	10,1	56,2	194,7	40,7	3,825
22	498,5	771,5	2	N_2	66,3	21,2	56,0	248,8	27,1	3,90
25	428,4	701,4	4	A	82,4	6,04	111,0	29,6	4,16	0,764
26	428,0	701,0	4	„	82,7	6,05	111,2	29,2	4,16	0,750

4. Kontrollmessungen

a) Um jede Reaktion zwischen Na und Gas mit Sicherheit zu vermeiden, wurden die bei 451 und bei 498° ausgeführten Messungen mit Argon statt des Stickstoffs unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt (Versuche Nr. 15 und 17), ohne daß Unterschiede, die außerhalb der Meßfehler lagen, auftraten. Dadurch ist erwiesen, daß unter den benutzten Bedingungen der Stickstoff mit dem Na nicht reagiert, wie es auch schon Haber und Zisch nach Zehnder[1]) angenommen hatten. Bei den tieferen Temperaturen, wo die Messungen nur mit N_2 ausgeführt wurden, ist damit a fortiore eine Reaktion ausgeschlossen.

b) Um zu kontrollieren, ob bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit wirklich volle Sättigung des Gases mit Metall eintrat, wurden bei 376° drei Messungen mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit (13,3, 18,7 und 24,7 cm^3/min), jedesmal bei gleichem Gasdruck, ausgeführt (Versuche Nr. 2, 3 und 4). Der bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit erhaltene Wert von p ist etwas kleiner (0,179) als die beiden anderen (0,182 und 0,183), doch liegt der Unterschied noch an der Grenze der Meßgenauigkeit. Trotzdem wurde die Strömungsgeschwindigkeit weiterhin nicht wesentlich über 20 cm^3 pro Minute erhöht, so daß eine Beeinträchtigung der Sättigung durch zu große Strömungsgeschwindigkeit mit Sicherheit vermieden ist. Der Wert 0,179 ist aber als immerhin unsicher zur Mittelbildung und zur weiteren Berechnung nicht benutzt worden.

c) Zur Prüfung der Reaktion des Na mit der Glaswand wurde in einem besonderen Versuch bei 451° (Versuch Nr. 13) das Schiffchen nur zur Hälfte mit Na und im übrigen mit Glasscherben gefüllt, außerdem noch dahinter ein zweites etwa ebenso großes Schiffchen nur mit Glasscherben aufgestellt. Die Glasscherben waren nach der Messung ebenso gebräunt wie die Wandung des Glasrohres, sie vergrößerten die wirksame Glasoberfläche auf etwa das Zehnfache. Der gemessene Dampfdruck zeigte jedoch keine Verringerung. Die Absorption von Na-Atomen durch die Glaswand blieb also bestimmt ohne Wirkung auf die Sättigung des Gases mit Metalldampf.

d) Zur Kontrolle einer etwaigen Rückdiffusion wurde bei 428° eine zweite Messung (Versuch Nr. 25) mit etwa doppeltem Argondruck (111 mm Hg) ausgeführt. Der hierbei gemessene Dampfdruck stimmte mit dem bei einem Gasdruck von 56 mm Hg erhaltenen Wert innerhalb der Meßfehler durchaus

1) L. Zehnder, Wied. Ann. **52**. S. 56. 1894.

überein, woraus folgt, daß die Diffusion die Sättigung nicht beeinträchtigte.

e) Der zuletzt beschriebene Kontrollversuch entschied gleichzeitig auch die Frage, ob das außerhalb des Ofens befindliche Manometer wirklich den Gesamtdruck (Gas- + Na-Druck) oder nur den Gasdruck mißt. Im letzten Falle wäre, da in die Formel (1) der Gesamtdruck P einzusetzen ist, noch der Na-Dampfdruck zu dem am Manometer abgelesenen Druck zu addieren gewesen, der zwar bei den tieferen Temperaturen klein gegen den Gasdruck ist, dessen Vernachlässigung bei den höheren Temperaturen aber doch schon Fehler von mehreren Prozenten verursachen würde.

Da bei einer Verdoppelung des Gasdrucks keine Änderung des gemessenen Dampfdrucks auftrat, ist zu schließen, daß außerhalb des Ofens an dem Manometer mit hinreichender Genauigkeit wirklich der Gesamtdruck gemessen wird.

f) Um zu entscheiden, ob nicht etwa Na in Nebelform aus dem Eisenrohr entwich, wurde vor dem äußeren Ende des Eisenrohres ein das ganze Glasrohr ausfüllender, etwa 6 cm langer, dichter Pfropfen aus mit Salzsäure gewaschener und sorgfältig gespülter und getrockneter Glaswolle angebracht und so bei 428° eine dritte Messung (Versuch Nr. 26) ausgeführt. Das im Eisenrohr abgesetzte Na wurde in gewöhnlicher Weise titriert. Der Glaswollepfropfen wurde mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen und gleichzeitig eine ungefähr gleiche Menge der gleichen ebenso gereinigten, aber unbenutzten Glaswolle ebenso behandelt. Die beiden Lösungen wurden titriert und zeigten eine sehr geringe Alkalität, ließen aber keinen Unterschied erkennen. Der Pfropfen enthielt also keine von der Messung herrührenden Na-Mengen.

5. Meßgenauigkeit

Die sechs Meßpunkte besitzen etwas verschiedene Genauigkeit, was durch die verschiedene Genauigkeit verursacht wird, mit der bei den einzelnen Messungen die titrimetrische Bestimmung der übergegangenen Na-Menge möglich war. Von etwa gleicher Genauigkeit sind die vier mittleren Meßpunkte bei den Temperaturen 376, 401, 428 und 451° C. Den größten Fehleranteil bedingt die Temperatur, die, wie in Abschnitt III 3 ausgeführt wurde, eine Unsicherheit von $\pm 0{,}2°$ hat. Das entspricht einem Fehler von $\pm 0{,}5\,\%$ in p. Bei der Titration, deren Unsicherheit bei diesen Temperaturen etwa 0,3 bis 0,5 % beträgt, ist zu berücksichtigen, daß durch die Korrektion a',

die ja auch durch Titration gewonnen ist, noch einmal ein ebenso großer Fehler verursacht wird. Dann kommen noch die Fehler der Druckmessung mit $\pm 0{,}2\,\%$ und der Gasmenge mit $\pm 0{,}5\,\%$ hinzu. Daraus ergibt sich also im ganzen ein mittlerer Fehler $\left(\sqrt{\sum \delta^2}\right)$ von etwa $\pm 1\,\%$. Bei den Punkten 428 und 450°, die dreimal gemessen wurden, verkleinert sich dadurch die Unsicherheit der Mittelwerte auf etwa $\pm 0{,}7\,\%$.

Weniger genau als diese vier Meßpunkte ist der Punkt bei 341°. Hier beträgt zwar der Fehler der Gasmenge nur etwa $\pm 0{,}2\,\%$ (1 cm³ auf 220 cm³), dafür hat aber die Titration nur eine Genauigkeit von $1{,}5\,\%$, so daß dieser Wert einen Fehler von $\pm 2\,\%$ hat.

Bei der höchsten Temperatur (498°) ist die Titration genauer, die Unsicherheit beträgt nur $\pm 0{,}2\,\%$. Dagegen ist hier ein Fehler der Gasmenge von $\pm 0{,}8\,\%$ möglich. Außerdem ist bei der Temperaturgenauigkeit zu berücksichtigen, daß dieser Punkt schon an der Grenze desjenigen Temperaturgebiets liegt, für das die Eichung des Thermoelements ausgeführt war, und daß in diesem Temperaturgebiet die Konstanthaltung der Temperatur schon schwieriger wurde, so daß hier der Temperatur schon eine etwas größere Unsicherheit zukommt. Den bei 498° gemessenen Werten ist also wohl ein mittlerer Fehler von $1{,}5\,\%$ zuzuschreiben, so daß auch der Mittelwert aus den drei Messungen noch eine Unsicherheit von etwas mehr als $\pm 1\,\%$ hätte.

Zusammenfassend kann man also den Messungen eine Genauigkeit von etwa 1 bis $2\,\%$ zusprechen: Bei den mittleren Meßpunkten sind die Fehler etwas kleiner, bei dem höchsten etwas größer als $1\,\%$; der tiefste Meßpunkt hat einen Fehler von etwa $2\,\%$.

V. Ergebnisse

1. Dampfdruckformel des Na

Die Ergebnisse der Messungen (Tab. 1, Spalte 10) und die Mittelwerte der bei nahezu gleichen Temperaturen gemessenen Drucke sind in Tab. 2 (S. 960) zusammengestellt. Aus den Mittelwerten sollen zunächst unter der Annahme der Einatomigkeit des Dampfes die Konstanten l_0' und C der Dampfdruckformel berechnet werden:

$$\lg p = -\frac{l_0'}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + b \cdot \lg T + C. \tag{2}$$

Hierbei ist

$$b = \frac{C_p - C_k}{R},\quad R = 1{,}985,\quad C_p = 4{,}963$$

(spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck), und es ist angenommen, daß C_k, die spezifische Wärme des flüssigen Na, im untersuchten Temperaturintervall konstant ist. Es sei nach Griffith[1]) und Rengade[2])

$$C = 7{,}30, \quad \text{also} \quad b = -1{,}178.^{3})$$

Dann ergibt sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

$$\text{(a)} \quad \lg \bar{p} = -\frac{26167}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} - 1{,}178 \cdot \lg T + 11{,}396 \;\Big|\; \begin{matrix} T = 771 \\ T = 614 \end{matrix}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Drucke $\bar{p}$, ihre prozentualen Abweichungen δ von den gemessenen Drucken p und die Summe der Fehlerquadrate $\Sigma \delta^2$ sind ebenfalls in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2

	Beobachtet		Mittelwerte			Berechnet nach Gleichung (a)	
	t ° C	p mm Hg	t ° C	T ° abs.	p mm Hg	$\bar{p}$ mm Hg	δ
I	341,3	0,0652	341,5	614,5	0,0644	0,0631	− 2,0
	341,8	0,0635					
II	376,0	0,182	376,0	649,0	0,1825	0,185	+ 1,4
	376,1	0,183					
III	401,8	0,383	401,9	674,9	0,384	0,385	+ 0,2
	402,1	0,385					
IV	427,7	0,732					
	428,4	0,764	428,0	701,0	0,749	0,761	+ 1,9
	428,0	0,750					
V	451,2	1,319					
	451,1	1,330	451,0	724,0	1,314	1,330	+ 1,4
	450,8	1,298					
VI	497,8	3,81					
	498,3	3,825	498,2	771,2	3,845	3,759	− 2,3
	498,5	3,90					
							16,8

$$\text{(a)} \quad \lg (p \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26167}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}396 \qquad \delta = \frac{\bar{p} - p}{p} \cdot 100.$$

Die Abweichungen δ liegen, wie man sieht, etwas außerhalb der Fehlergrenzen; die Summe der Fehlerquadrate ist 16,8.

Extrapoliert man die Formel (a) auf den Siedepunkt bei Normaldruck[4]) 883° C = 1156° abs., so findet man $\bar{p} = 689$ mm.

1) E. Griffith, Pr. Roy. Soc. **89**. S. 561. 1914.
2) M. E. Rengade, C. R. **156**. S. 1897. 1913.
3) Betr. anderer Werte von C vgl. R. Ladenburg u. E. Thiele, Ztschr. f. phys. Chem. B. **7**. S. 161. 1930.
4) Vgl. C. T. Heycock u. Lamplough, Pr. Chem. Soc. **28**. S. 3. 1912.

Auf die Abweichung dieses Wertes von 760 mm und auf ihre vermutliche Ursache wird weiter unten noch eingegangen werden.

In Fig. 5 sind die Werte von $\lg (p \cdot T^{1{,}178})$ als Funktion von $1/T$ eingetragen zusammen mit den anderweitig gemessenen Dampfdruckwerten. Alle in dieser Figur benutzten Dampfdruckmessungen sowie die Werte von $1/T$ und $\lg (p \cdot T^{1{,}178})$ sind außerdem, nach Temperaturen geordnet, in der Tab. 3 zusammengestellt. Die eingezeichnete Gerade ist bei tiefen Temperaturen den von Edmondson-Egerton und von Rode-

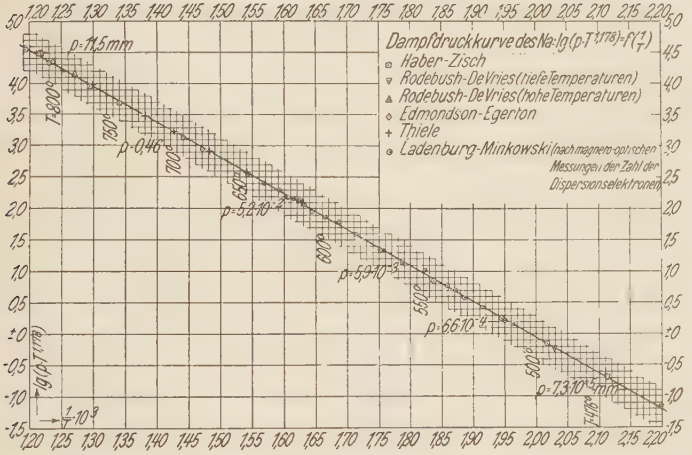

Fig. 5

bush-De Vries gemessenen Werten, bei hohen Temperaturen den hier besprochenen neuen Messungen angepaßt. Man sieht, daß diese — mit Ausnahme des Punktes bei 771° abs. $\left(\frac{1}{T} = 1{,}297\right)$ — innerhalb der Meßfehler auf der Geraden liegen.

Die von Haber und Zisch (a. a. O.) gemessenen Drucke liegen, wie auch aus einer graphischen Darstellung in sehr großem Maßstabe hervorgeht, etwa 6 bis 7 % niedriger als meine neuen Meßwerte bzw. als die aus ihnen nach der Formel (*a*) berechneten Drucke.

Die in demselben Temperaturintervall liegenden Messungen von Rodebush und De Vries (a. a. O.) nach der halbstatischen Methode von Rodebush und Dixon[1]) sind im Mittel 15 % höher als die von Haber und Zisch, so daß die aus meinen

1) W. R. Rodebush u. A. Dixon, Phys. Rev. **26**. S. 851. 1925.

Tabelle 3

Temperatur			Na-Dampfdruck in mm Hg nach den Messungen von							
° C	° abs.	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$	Hackspill	v. Wartenberg	Haber u. Zisch	Ladenburg u. Minkowski	Rodebush u. De Vries	Edmondson u. Egerton	Thiele	$\lg(p\cdot T^{1,}$
181,8	454,8	2,199	—	—	—	— [1])	$4{,}929\cdot10^{-5}$	—	—	− 1,17
200,3	473,3	2,113	—	—	—	—	$1{,}412\cdot10^{-4}$	—	—	− 0,69
219,8	492,8	2,029	—	—	—	—	$3{,}880\cdot10^{-4}$	—	—	− 0,23
222,8	495,8	2,017	—	—	—	—	—	$4{,}575\cdot10^{-4}$	—	− 0,16
236,4	509,4	1,963	—	—	—	$9{,}13\cdot10^{-4}$	—	—	—	+ 0,14
239,9	512,9	1,950	—	—	—	—	$1{,}030\cdot10^{-3}$	—	—	+ 0,20
241,2	514,2	1,945	—	—	—	—	—	$1{,}140\cdot10^{-3}$	—	0,25
249,3	522,3	1,915	—	—	—	$1{,}66\cdot10^{-3}$	—	—	—	0,42
257,3	530,3	1,886	—	—	—	$2{,}28\cdot10^{-3}$	—	—	—	0,57
261,2	534,2	1,872	—	—	—	—	$2{,}852\cdot10^{-3}$	—	—	0,66
261,3	534,3	1,871	—	—	—	$3{,}02\cdot10^{-3}$	—	—	—	0,69
265,0	538,0	1,859	—	—	—	$3{,}56\cdot10^{-3}$	—	—	—	0,77
271,3	544,3	1,837	—	—	—	—	—	$4{,}163\cdot10^{-3}$	—	0,84
275,1	548,1	1,824	—	—	—	$6{,}06\cdot10^{-3}$	—	—	—	1,01
286,5	559,5	1,787	—	—	—	$7{,}85\cdot10^{-3}$	—	—	—	1,13
296,9	569,9	1,755	—	—	—	0,0122	—	—	—	1,33
297,6	570,6	1,753	—	—	—	—	—	$1{,}231\cdot10^{-2}$	—	1,33
310,6	583,6	1,713	—	—	—	0,0217	—	—	—	1,59
320,2	593,2	1,686	—	—	—	0,0332	—	—	—	1,79
328,1	601,1	1,664	—	—	—	0,0387	—	—	—	1,86
335,4	608,4	1,644	—	—	—	0,0460	—	—	—	1,94
340,0	613,0	1,631	—	—	—	0,0613	—	—	—	2,07
$341{,}5_5$	$614{,}5_6$	1,627	—	—	—	—	—	—	0,0644	2,09
342,5	615,5	1,625	—	—	—	0,0715	—	—	—	2,14
346,5	619,5	1,614	—	—	—	0,0743	—	—	—	2,16
349,9	622,9	1,605	—	—	—	0,0763	—	—	—	2,17
350	623	1,605	0,08	—	—	—	—	—	—	2,19
355	628	1,592	0,12	—	—	—	—	—	—	2,37
355,1	628,1	1,592	—	—	—	0,0990	—	—	—	2,29
364,7	637,7	1,568	—	—	—	0,1240	—	—	—	2,40
375,5	648,5	1,542	—	—	—	0,1715	—	—	—	2,54
$376{,}0_5$	$649{,}0_5$	1,541	—	—	—	—	—	—	0,1825	2,57
390	663	1,505	0,21	—	—	—	—	—	—	2,64
397	670	1,493	0,26	—	—	—	—	—	—	2,74
$401{,}9_5$	$674{,}9_5$	1,482	—	—	—	—	—	—	0,384	2,91
407,4	680,4	1,470	—	—	—	0,407	—	—	—	2,94
421,5	694,5	1,440	—	—	—	0,613	—	—	—	3,13
$428{,}0_5$	$701{,}0_5$	1,426	—	—	—	—	—	—	0,748	3,22
444	717	1,395	—	0,56	—	—	—	—	—	3,11
451,0	724,0	1,381	—	—	—	—	—	—	1,314	3,48

1) Die in dieser Spalte eingetragenen Zahlen sind keine eigentlichen Dampfdrucke, sondern aus den eingangs erwähnten Messungen der Zahl der Dispersionselektronen von Ladenburg und Minkowski berechnete fiktive Dampfdrucke $\mathfrak{p}$ der Dispersionselektronen; und zwar ist $\mathfrak{p} : p = \mathfrak{N} : N = f$.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Temperatur		Na-Dampfdruck in mm Hg nach den Messungen von							$\lg(p \cdot T^{1{,}178})$
° abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	Hackspill	v. Wartenberg	Haber u. Zisch	Ladenburg u. Minkowski	Rodebush u. De Vries	Edmondson u. Egerton	Thiele	
746	1,340	—	—	2,01	—	—	—	—	3,690
771,2	1,297	—	—	—	—	—	—	3,845	3,986
773	1,294	—	—	3,59	—	—	—	—	3,960
787	1,271	—	—	—	—	5,56	—	—	4,157
809	1,236	—	—	—	—	8,42	—	—	4,350
813	1,230	—	—	7,90	—	—	—	—	4,329
821	1,218	—	—	—	—	10,98	—	—	4,474
823	1,215	—	—	—	—	11,05	—	—	4,478
838	1,193	—	—	12,41	—	—	—	—	4,540
870	1,149	—	—	—	—	24,92	—	—	4,859

Messungen ein wenig extrapolierte Gerade zwischen diese beiden Meßreihen fällt. Die anderen (nach der Knudsenschen Methode) von Rodebush und De Vries bei relativ niedriger Temperatur ausgeführten Messungen dagegen liegen gut auf der nach tiefen Temperaturen extrapolierten Geraden. Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Messungen und der aus ihnen berechneten Formeln findet sich bei Ladenburg und Thiele (a. a. O.). Die genauesten Messungen scheinen bei niedriger Temperatur die von Edmondson-Egerton und von Rodebush-De Vries und bei höherer Temperatur die hier mitgeteilten neuen Messungen zu sein. Sie umfassen zusammen das Temperaturgebiet von 455 bis 771° abs. und das Druckgebiet von $4{,}93 \cdot 10^{-5}$ bis 3,8 mm Hg. Eine vollständige Darstellung dieses großen Gebietes durch *eine* innerhalb der Meßfehler zu *allen* Meßpunkten passende Formel gelingt mit keinem der von Ladenburg und Thiele (a. a. O.) benutzten C_k-Werte. Am besten genügt die Gleichung

$$\text{(b)} \quad \lg p = -\frac{26249}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} - 1{,}178 \cdot \lg T + 11{,}413 \Big|_{T=455}^{T=771}.$$

Die dieser Gleichung entsprechende Gerade ist in Fig. 5 eingezeichnet. Wie aus der Figur (und besser noch aus einer Zeichnung in sehr großem Maßstabe) hervorgeht, sind die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten bei den Messungen von Rodebush und De Vries (bei tiefen Temperaturen), bei denen von Edmondson und Egerton und bei meinen Messungen gering, übertreffen aber doch an einigen Punkten die Meßfehler merklich.

Nach Abschluß meiner Messungen erschienen neue Dampfdruckmessungen von Rodebush und Walters[1]) bei hohen Temperaturen (938—1113° abs.) und von Rodebush und Henry[2]) bei tiefen Temperaturen (536—670° abs.). Wie die Verff. zeigen, lassen sich diese Messungen sowie die oben besprochenen von Rodebush und De Vries und von Edmondson und Egerton (zwischen 455 und 571° abs.) innerhalb der Meßfehler von wenigen Prozenten in dem ganzen, großen Temperaturintervall durch die Formel

$$\text{(c)} \qquad \lg p = -\frac{5400{,}0}{T} + 7{,}5510$$

darstellen. Da diese Formel das Glied mit $\frac{C_k - C_p}{R} \cdot \lg T$ nicht enthält, müßte der Faktor $C_k - C_p$ gleich Null sein, was den Messungen der spezifischen Wärme des Na bzw. dem Wert $C_p = \frac{5}{2} R$ für einen einatomigen Dampf widerspricht (vgl. S. 959). Hierin sehen die Verff. den aus der Existenz eines Bandenspektrums in reinem Na-Dampf folgenden Schluß bestätigt, daß neben dem einatomigen auch mehratomige Na-Moleküle im Dampf enthalten sind.

Sie bestimmen deshalb die Dichte des Na-Dampfes nach einer dynamischen Methode, bei der sie, ebenso wie bei den hier mitgeteilten Messungen, Argon über heißes Na strömen lassen und die mitgeführte Na-Menge bestimmen. Während ich aus derartigen Messungen, unter Annahme der Einatomigkeit des Na-Dampfes seinen Druck berechnet habe, berechnen die genannten Verff. unter Annahme des Na-Dampfdruckes auf Grund obiger Formel (c) seine Dichte. Sie finden hierfür bei 843° abs. 25,5, bei 979° abs. 24,5 an Stelle des Wertes 23,0 des einatomigen Dampfes. Allerdings ist die Abnahme der Dichte des gesättigten Dampfes mit steigender Temperatur und steigendem Dampfdruck wegen der zunehmenden Assoziation nicht möglich, da die Dissoziationswärme sicher kleiner als die Verdampfungswärme ist. Sie verwerfen deshalb die Messung bei der höheren Temperatur wegen vermutlich nicht ausreichender Sättigung. Andererseits berechnen sie nach der Formel von Gibson und Heitler, ähnlich wie Ladenburg und Thiele (a. a. O.), mit Benutzung einer Dissoziationswärme von 19,4 Cal. bei 843° abs. eine Dichte von 26,0, die mit der

1) W. H. Rodebush u. E. G. Walters, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**. S. 2654. 1930.

2) W. H. Rodebush u. W. F. Henry, ebenda S. 3159.

obengenannten Messung befriedigend übereinstimmt. Bei 979° berechnet sich nach der gleichen Formel ein Wert von 27,0, der allerdings von dem gefundenen Werte 24,5 beträchtlich abweicht.

Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit meinen überein, allerdings habe ich auf Grund anderweitig vorliegender Angaben eine Dissoziationswärme von 18 bzw. 16,8 Cal. angenommen, der ein wesentlich kleinerer Molekülanteil und eine geringere Dichte, als die amerikanischen Verff. berechnen, entspricht.

Was die von ihnen ausgeführten neuen Messungen und ihre Dampfdruckformel (c) betrifft, so gibt die folgende Tab. 4 einen Vergleich mit meinen Messungen und meiner Formel (b). In dieser Tabelle sind für das ganze Temperaturgebiet zwischen 181,8 und 883° C (455 bis 1156° abs.), in dem zuverlässige Dampfdruckmessungen des Na vorliegen, die von den verschiedenen Beobachtern gemessenen Werte zusammengestellt und mit den nach meiner Dampfdruckformel (b) und den nach der Formel (c) von Rodebush und Walters berechneten Werten verglichen. Trotz der ganz verschiedenen Art der beiden Formeln stellen sie (bis 800° C = 1073° abs.) die Messungen nahezu gleich gut dar; die Abweichungen liegen meist innerhalb der Meßfehler von 3 bis 4%. Die Messungen des Verf. werden nach Formel (b) merklich besser dargestellt, die Werte von Haber und Zisch, die offenbar etwas zu niedrig sind, stimmen gut mit Formel (c), die entschieden zu hohen Werte von Rodebush und Dixon (vgl. S. 939) weichen von beiden Formeln um rund 10% nach oben ab. Oberhalb 800° C, wo der Molekülanteil schon beträchtlich wird, gibt meine Formel (b) etwas niedrige Werte, während die nach Formel (c) berechneten Werte mit den Messungen gut übereinstimmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Formel (c) zur Berechnung des gesamten Dampfdruckes von Na-Atomen + Na_2-Molekülen im ganzen Temperaturintervall am geeignetsten ist.

2. Berechnung der Assoziation zu Na_2-Molekülen und der Partialdrucke der Atome und der Moleküle

Wie bei Ladenburg und Thiele[1]) dargelegt, ist aus verschiedenen Gründen der Dampfdruck der Na_2-Moleküle nicht zu vernachlässigen, vor allem nicht bei höheren Drucken.

1) a. a. O.

Tabelle 4

Temperatur		Gemessener Na-Dampfdruck		Berechneter Na-Dampfdruck			
				nach Gl. (b)		nach Gl. (a)	
° C	° abs.	Autor[1])	p in mm Hg	mm Hg	∂[2])	mm Hg	δ[2])
181,8	454,8	R.—DV.	$4{,}929 \cdot 10^{-5}$	$4{,}583 \cdot 10^{-5}$	−7	$4{,}761 \cdot 10^{-5}$	−3,5
200,3	473,3	„	$1{,}412 \cdot 10^{-4}$	$1{,}362 \cdot 10^{-4}$	−3,5	$1{,}387 \cdot 10^{-4}$	−1
222,8	495,8	E.—E.	$4{,}575 \cdot 10^{-4}$	$4{,}578 \cdot 10^{-4}$	+0,1	$4{,}569 \cdot 10^{-4}$	−0,1
241,2	514,2	„	$1{,}140 \cdot 10^{-3}$	$1{,}220 \cdot 10^{-3}$	+7	$1{,}120 \cdot 10^{-3}$	−2
249,3	522,3	L.—M.[3])	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$	$1{,}665 \cdot 10^{-3}$	±0	$1{,}630 \cdot 10^{-3}$	−2
261,2	534,2	R.—DV.	$2{,}852 \cdot 10^{-3}$	$2{,}848 \cdot 10^{-3}$	−0,1	$2{,}770 \cdot 10^{-3}$	−3
268,0	541,0	R.—H.	$4{,}27 \cdot 10^{-3}$	$4{,}353 \cdot 10^{-3}$	+2	$4{,}213 \cdot 10^{-3}$	−1,5
280,0	553,0	„	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$	$6{,}345 \cdot 10^{-3}$	+5	$6{,}113 \cdot 10^{-3}$	+1,5
296,5	569,5	„	$1{,}205 \cdot 10^{-2}$	$1{,}224 \cdot 10^{-2}$	+2	$1{,}172 \cdot 10^{-2}$	−3
300,0	573,0	„	$1{,}385 \cdot 10^{-2}$	$1{,}401 \cdot 10^{-2}$	+1	$1{,}371 \cdot 10^{-2}$	−1
310,6	583,6	L.—M.	$2{,}17 \cdot 10^{-2}$	$2{,}085 \cdot 10^{-2}$	−5	$1{,}987 \cdot 10^{-2}$	−2
320,2	593,2	„	$3{,}32 \cdot 10^{-2}$	$2{,}950 \cdot 10^{-2}$	−11	$2{,}804 \cdot 10^{-2}$	−16
$341{,}5_5$	$614{,}5_5$	Th.	$6{,}44 \cdot 10^{-2}$	$6{,}12 \cdot 10^{-2}$	−5	$5{,}80 \cdot 10^{-2}$	−10
360,0	633,0	R.—H.	0,1074	0,1109	+3,5	0,1048	−2,5
376,0	649,0	„	0,1702	0,1802	+6	0,170	±0
396,5	669,5	„	0,3025	0,324	+7	0,306	+1
402,0	675,0	Th.	0,384	0,377	−1,8	0,356	−7
421,5	694,5	L.—M.	0,613	0,632	+3	0,597	−3
$428{,}0_5$	$701{,}0_5$	Th.	0,749	0,747	−0,2	0,706	−8
451,0	724,0	„	1,314	1,306	−0,5	1,237	−6
473	746	H.—Z.	2,01	2,16	+7	2,054	+2
498,2	771,2	Th.	3,845	3,707	−4	3,540	−8,5
514	787	R.—D.	5,56	5,10	−8	4,89	−12
540	813	H.—Z.	7,90	8,40	+6	8,11	+3
548	821	R.—D.	10,98	9,73	−12	9,41	−15
565	838	H.—Z.	12,41	13,17	+6	12,80	+3
597	870	R.—D.	24,92	22,51	−10	22,08	−11
665	938	R.—W.	65,88	61,98	−6	62,24	−5
696,5	969,5	„	93,70	94,25	+0,6	95,76	+2
726,5	999,5	„	139,1	136,9	−1,4	140,7	+1
760	1033	„	211,2	202,2	−4,5	210,7	−0,2
797,4	1070,4	„	312,0	303,2	−3	320,8	+3
816,3	1089,3	„	392	368,0	−6	392,5	±0
840,1	1113,1	„	500	465,0	−7	501,0	+0,2
883	1156	Siedepunkt		690,9	—	—	—

Gl. (b): $\lg (p \cdot T^{1{,}178}) = -\dfrac{26249}{4{,}573} \cdot \dfrac{1}{T} + 11{,}413\,,$

Gl. (c): $\lg p = -\dfrac{5400{,}0}{T} + 7{,}5510\,.$

1) Die Abkürzungen der Autoren bedeuten: R.—DV.: Rodebush u. De Vries; E.—E.: Edmondson u. Egerton; L.—M.: Ladenburg u. Minkowski; R.—H.: Rodebush u. Henry; Th.: Thiele; H.—Z.: Haber u. Zisch; R.—D.: Rodebush u. Dixon; R.—W.: Rodebush u. Walters.

2) $\delta = \dfrac{p_{\text{ber.}} - p_{\text{beob.}}}{p_{\text{beob.}}} \cdot 100\,.$

3) Bezüglich der Werte von R. Ladenburg und R. Minkowski vgl. die Anm. 1 zu Tab. 3 (S. 962).

Man erkennt dies übrigens schon durch Extrapolation der Gl. (b) auf den Siedepunkt (1156° abs.), wo sich 691 statt 760 mm Hg ergibt.

Was von den verschiedenen Autoren gemessen ist, ist weder der Dampfdruck der Atome allein, noch die Summe von Partialdruck der Atome und Partialdruck der Moleküle. Vielmehr ist, wie sich leicht zeigen läßt, der nach der Strömungsmethode (wie bei Haber und Zisch und bei Thiele) gemessene Druck $p = p_A(1 + 2\varepsilon)$ und der nach der Knudsenmethode (wie bei Edmondson und Egerton und bei Rodebush und De Vries) gemessene Druck $p = p_A\left(1 = \frac{3}{2}\varepsilon\right)$, wenn p der Partialdruck der Atome und $\varepsilon = \frac{p_M}{p_A}$ das Verhältnis des Drucks der Moleküle zu dem der Atome ist. Man kann nun bei Kenntnis der Dissoziationswärme D der zweiatomigen Moleküle, ihres Trägheitsmomentes J und der Schwingungsfrequenz ω_0 der Atome gegeneinander bekanntlich die Dissoziationskonstante $K_p = \frac{p_{Na}^2}{p_{Na_2}}$ berechnen [vgl. speziell die Formel von Gibson und Heitler].[1]) Wie bei Ladenburg-Thiele, a. a. O., gezeigt ist, variieren die vorliegenden Angaben über die Dissoziationskonstante D zwischen 18000 und 20000 cal. Inzwischen ist durch eine neue Arbeit von C. L. Lewis[2]) mit Hilfe der magnetischen Aufspaltung der Molekularstrahlen gezeigt worden, daß D wahrscheinlich noch kleiner als 18000 ist und den Wert 16800 besitzt. Benutzt man ferner die Werte $J = 1{,}80 \cdot 10^{-38}$, $\omega_0 = 158{,}5$, $m = \frac{23{,}0}{6{,}06} \cdot 10^{-23}$, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, so kann man, wie Ladenburg und Thiele gezeigt haben, zunächst $\varepsilon = \frac{p_M}{p_A}$ für verschiedene Temperaturen und daraus die Partialdrucke der Na-Atome und die der Moleküle berechnen. Für $D = 18000$ lassen sich die Dampfdrucke durch die Formel

$$\lg p_M = -\frac{6540}{T} + 7{,}82$$

darstellen. Eine neue Berechnung für $D = 16800$ ergibt als Dampfdruckformel der zweiatomigen Na-Moleküle:

(d) $$\lg p_M = -\frac{7020}{T} + 8{,}149\,.$$

1) G. E. Gibson u. W. Heitler, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 471. 1928.
2) C. L. Lewis, Ztschr. f. Phys. **69**. S. 786. 1931.

In Tab. 5 sind für die von Edmondson und Egerton und von mir benutzten Temperaturen die beobachteten Drucke und die berechneten Partialdrucke der Atome und der Moleküle zusammengestellt, wobei für die Korrektion ε die Dissoziationskonstante 16800 benutzt wurde. (In der Arbeit von Ladenburg und Thiele war $D = 18000$.) Aus den Partialdrucken der Atome ist nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Dampfdruckformel [der Atome][1])

$$\text{(e)} \qquad \lg p_A = -\frac{26244}{4{,}573}\cdot\frac{1}{T} - 1{,}178\cdot\lg T + 11{,}402$$

abgeleitet worden. (Nur die Konstanten 26244 und 11,402 sind berechnet, der Exponent 1,178 ist wie in Formel (a) S. 960 angenommen.) Die nach dieser Formel berechneten Drucke der Atome finden sich in Spalte 4 (Tab. 5), daneben die prozentualen Abweichungen von den beobachteten Werten.

Tabelle 5

$T_{abs.}$	Beobacht. Druck p	Korrigierter Druck der Atome p_A	Nach Gl. (e) berechneter Druck der Atome p'_A	$\delta = \frac{p'_A - p_A}{p_A} \cdot 100$	Druck der Moleküle $p_M = s \cdot p_A$	Druck der Moleküle berechnet nach Gl. (d)
495,8	$4{,}525\cdot10^{-4}$	$4{,}511\cdot10^{-4}$	$4{,}480\cdot10^{-4}$	−0,7	$0{,}95\cdot10^{-6}$	$0{,}98\cdot10^{-6}$
514,2	$1{,}140\cdot10^{-3}$	$1{,}135\cdot10^{-3}$	$1{,}115\cdot10^{-3}$	−1,7	$3{,}24\cdot10^{-6}$	$3{,}14\cdot10^{-6}$
544,3	$4{,}163\cdot10^{-3}$	$4{,}138\cdot10^{-3}$	$4{,}322\cdot10^{-3}$	+4,4	$1{,}67\cdot10^{-5}$	$1{,}78\cdot10^{-5}$
570,6	$1{,}231\cdot10^{-2}$	$1{,}221\cdot10^{-2}$	$1{,}252\cdot10^{-2}$	+2,5	$6{,}74\cdot10^{-5}$	$7{,}02\cdot10^{-5}$
614,5	0,0644	0,0632	0,0601	−4,8	$5{,}99\cdot10^{-4}$	$5{,}32\cdot10^{-4}$
649,0	0,1825	0,1776	0,1767	−0,5	$2{,}23\cdot10^{-3}$	$2{,}15\cdot10^{-3}$
674,9	0,384	0,373	0,369	+1,0	$5{,}82\cdot10^{-3}$	$5{,}60\cdot10^{-3}$
701,0	0,749	0,721	0,731	+1,3	$1{,}33\cdot10^{-2}$	$1{,}37\cdot10^{-2}$
724,0	1,314	1,260	1,279	+1,4	$2{,}72\cdot10^{-2}$	$2{,}84\cdot10^{-2}$
771,2	3,845	3,630	3,627	−0,1	$1{,}07\cdot10^{-1}$	$1{,}11\cdot10^{-1}$
1156	Siedepunkt		675	—	—	119,2

$$\text{Gl. (d):}\quad \lg p_M = -\frac{7020}{T} + 8{,}149\,,$$

$$\text{Gl. (e):}\quad \lg p_A = -\frac{26244}{4{,}573}\cdot\frac{1}{T}\,1{,}178\cdot\lg T + 11{,}402\,.$$

1) Bemerkenswerterweise stimmen die Konstanten l_0' und C dieser Formel für p_A mit denen der oben (S. 963) angegebenen Formel (b) für p so nahe überein, daß sich die Werte p_A von den Werten p im ganzen betrachteten Temperaturintervall nur um 1—2% unterscheiden, d. h. daß die p-Werte praktisch mit den p_A-Werten identisch sind.

Eine gewisse Kontrolle bekommt man, wenn man die Formeln für die Drucke der Atome und der Moleküle auf den Siedepunkt extrapoliert, man findet $p_A = 675$ mm Hg, $p_M = 119$ mm Hg, so daß der Gesamtdruck 794 mm Hg nur um 4% von 760 mm Hg abweicht. Bei der früheren Berechnung mit $D = 18000$ ergab sich sogar noch etwas bessere Übereinstimmung.

3. Verdampfungswärme und Chemische Konstante

Zur Berechnung der Verdampfungswärme der Na-Atome beim absoluten Nullpunkt l_0 und ihrer chemischen Konstante i wird die bekannte Dampfdruckformel für einatomige Gase auf den Schmelzpunkt des Na ($T_s = 371^0$) angewendet:

$$\lg p_{\text{Atm.}} = -\frac{l_0}{4{,}573}\cdot\frac{1}{T_s} + \frac{C_p}{R}\cdot\lg T_s - \frac{1}{4{,}573}\cdot\int_0^{T_s}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T} C_p\cdot dT + i,$$

wobei die Messungen von Simon und Zeidler[1]) über die spezifische Wärme des Na bei tiefen Temperaturen benutzt werden. Man erhält dann (vgl. Ladenburg und Thiele, a. a. O.):

$$l_0 = l_0' - C_k\cdot T_s + Q_s + \int_0^{T_s} C_p\cdot dT = l_0' - 43,$$

falls man

$$C_k = 7{,}30, \quad Q_s = 600 \quad \text{und} \quad \int_0^{T_s} C_p\cdot dT = 2065$$

setzt, und findet $l_0 = 26200$ cal.

Ladenburg und Thiele hatten früher (a. a. O.) durch Diskussion der verschiedenen für C_k vorliegenden Werte (mit $D = 18000$) $l_0 = 26000 \pm 130$ berechnet.

Für die chemische Konstante hatten dieselben Autoren damals 0,779 gefunden. Jetzt ergibt sich (mit $D = 16800$ und der entsprechenden, oben angegebenen Dampfdruckformel) $i = 0{,}852$. (Formel und Berechnungsweise wie bei Ladenburg und Thiele, S. 184.) Der theoretische Wert ist

$$i_{\text{theor.}} = -1{,}588 + 1{,}5\cdot\lg 23{,}0 + \lg 2 = 0{,}758,$$

wobei nach Schottky[2]) dem Unterschied der statistischen Gewichte im Gas- und festen Zustand bereits durch Addition von log 2 Rechnung getragen ist. Der jetzt erhaltene Wert

1) F. Simon u. W. Zeidler, Ztschr. f. phys. Chem. **123**. S. 383. 1926.
2) W. Schottky, Phys. Ztschr. **22**. S. 1. 1921.

der chemischen Konstante weicht also etwas mehr vom theoretischen ab als der frühere; doch liegt der Unterschied noch innerhalb des wahrscheinlichen Fehlers, der auf $\pm 0{,}1$ zu schätzen ist.

VI. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Beschreibung neuer Dampfdruckmessungen des Na nach einer verfeinerten Strömungsmethode mit vakuumdestilliertem Na zwischen 614 und 771° abs. (Genauigkeit etwa 1 bis $2\,^0/_0$), die sich gut darstellen lassen durch die Formel

$$\lg (p \cdot T^{1{,}178}) = -\frac{26167}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} + 11{,}396\,.$$

2. Berechnuug der Partialdrucke der Na-Atome und der Na_2-Moleküle unter der Annahme einer Dissoziationswärme $D_{Na_2} = 16\,800$ cal.

3. Die Dampfdrucke der Na-*Atome* zwischen 496 und 771° abs. (nach Messungen von Edmondson und Egerton bei tiefen und nach hier mitgeteilten neuen Messungen bei höheren Temperaturen) werden bei Berücksichtigung des berechneten Anteils der Moleküle am besten dargestellt durch die Gleichung

$$\lg p_{Na} = -\frac{26244}{4{,}573} \cdot \frac{1}{T} - 1{,}178 \cdot \lg T + 11{,}402\,.$$

Als Dampfdruckformel der zweiatomigen Na-Moleküle ergibt sich:

$$\lg p_{Na_2} = -\frac{7020}{T} + 8{,}149\,.$$

Bei dem Siedepunkt (1156° abs.) ergibt sich so:
$p_{Na_2} = 119$ mm, $p_{Na} = 675$ mm, also $p_{Na} + p_{Na_2} = 794$ mm Hg.

4. Die Verdampfungswärme der Na-Atome beim absoluten Nullpunkt wird

$$l_0 = 26\,200 \pm 130 \text{ cal.},$$

die chemische Konstante des Na:

$$i = 0{,}85 \pm 0{,}10.$$

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Ladenburg, für die Anregung zu der Arbeit und für seine Unterstützung und vielen wertvollen Ratschläge bei der Ausführung derselben meinen aufrichtigen und herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich bin am 20. Juli 1896 in Berlin geboren, besuchte hier von Ostern 1903 ab die 109. Gemeindeschule, von Ostern 1906 ab die 12. Realschule und trat Ostern 1907 in die Sexta des Königstädtischen Realgymnasiums ein, das ich 1916 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ostern 1916 wurde ich an der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften und der Philosophie, insbesondere der Physik. Vom August 1916 bis zum Dezember 1918 war ich im Heeresdienst. Nach meiner Entlassung setzte ich vom Anfang des Jahres 1919 ab mein Studium fort. Vom Sommersemester 1921 ab arbeitete ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem, wo ich zuerst unter Leitung von Herrn Geh.-R. Haber mich mit Dampfdruckmessungen beschäftigte. Hier habe ich dann in den Jahren 1925 bis 1929 unter Leitung von Herrn Prof. Ladenburg meine Doktorarbeit angefertigt. Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Blasius, Caratheodory, Cassirer, Dessoir, Einstein, Fleischer, Grotrian, Haber, Hamburger, Knopp, Ladenburg, v. Laue, v. Mises, Nernst, Planck, Rademacher, Riehl, Rubens, Schmidt, Schur, Schwarz, Stumpf, Wehnelt und v. Wilamowitz-Möllendorf. Allen meinen Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.